بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

مطالعه‌ی ویژگی‌های اپتیکی ترکیب کلسیم کربنات در فازهای هگزاگونال(کلسیت) و ارتورومبیک(آراگونیت)

صالحی، حمدالله ؛ شنبدی، امین ؛ امیری، پیمان
گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

چکیده – در کار حاضر ثابت دی‌الکتریک استاتیک، ضریب شکست استاتیک، گاف اپتیکی و تابع اتلاف انرژی بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. ضریب شکست به‌دست آمده برای فاز هگزاگونال در راستاهای x و z به ترتیب ۱/۴۵ و ۱/۲۷ و برای فاز ارتورومبیک در راستاهای x ، y و z به ترتیب ۱/۴۸، ۱/۴۵ و ۱/۳۶ می‌باشند، هم‌چنین مقدار گاف اپتیکی برای فاز هگزاگونال و ارتورومبیک در راستاهای x، y و z محاسبه شده‌اند.

کلید واژه- تابع اتلاف انرژی، ثابت دی‌الکتریک، ضریب شکست، گاف اپتیکی.

A Study of optical properties of Calcium Carbonate compound in hexagonal (calcite) and orthorhombic (aragonite) phases

Salehi, Hamdollah; Shanbedi, Amin; Amiri, Peiman
Department of Physics, Shahid Chamran University, Ahwaz

Abstract- At the present work, static dielectric constant, static refractive index, optical band gap and the energy dissipation function are have been studied. The calculations have been performed with pseudopotential method in density functional theory framework by using Quantume Espresso package. The obtained refractive index for the hexagonal phase in the x and z directions are ۱/۴۵ and ۱/۲۷, respectively, and for the orthorhombic phase at x, y and z directions are ۱/۴۸, ۱/۴۵ and ۱/۳۶ ,respectively. Moreover is calculated the optical band gap of hexagonal and orthorhombic phases at x, y and z directions.

Keywords: energy dissipation function, static dielectric constant, refractive index, optical band gap.

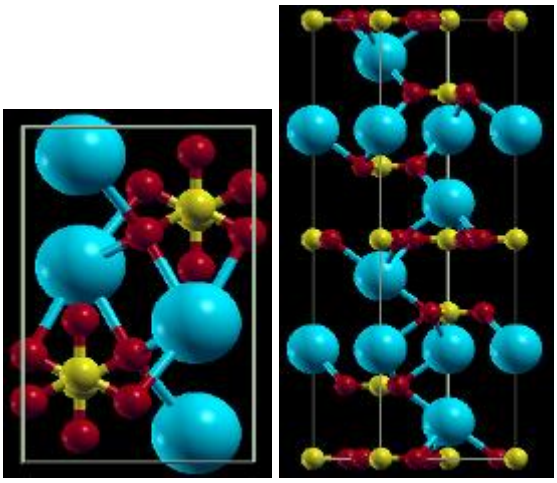
[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-19]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

کلسیم کربنات یکی از فراوان‌ترین مواد معدنی است و به دلیل کاربردهای فراوان از اهمیت زیادی برخوردار است[۱]. این ترکیب به عنوان ارزان‌ترین مواد معدنی غیر آلی تجاری در دسترس شناخته شده است. کلسیم کربنات یک چند ریختی است و به طور طبیعی در سه فرم کلسیت، آراگونیت و واتریت شکل می‌گیرد[۲]. کلسیت فاز هگزاگونال آن می‌باشد که در دمای اتاق دارای پایدارترین شکل بلوری است و یک عایق با گاف نواری پهن است، مطلوب بودن آن به خاطر ویژگی‌های فیزیکی آن و مناسب بودن آن در کاربردهای صنعتی و فنی (پلاستیک، لاستیک، نقاشی و.....) است[۳]. هم‌چنین فاز هگزاگونال کلسیم کربنات به علت ویژگی‌های اپتیکی آن ماده‌ای مهم برای ابزارهای اپتیکی مثل فیلترهای قطبش نور است.

آراگونیت شبه‌پایدار است و در نمونه‌های زنده در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به کلسیت تبدیل می‌شود و در نمونه‌های غیر زنده در دمای ۶۶۰ تا ۷۵۱ درجه‌ی سانتی‌گراد به همان سرعت به کلسیت تبدیل می‌شود[۴]. آراگونیت در مواد مختلف صنعتی که به عنوان ماده‌ی رنگی، فیلترها و خمیر دندان‌ها به‌کار می‌روند، مهم است[۵]. شکل ۱ به صورت شماتیک ترکیب کلسیم کربنات را در دو فاز هگزاگونال و ارتورومبیک نشان می‌دهد.



ب الف

شکل ۱: الف: ساختار هگزاگونال، ب: ساختار ارتورومبیک.

روش انجام محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است، که در این بسته‌ی محاسباتی[۱] معادلات تک‌ذره‌ی کوهن- شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط تابع‌موج الکترون-های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. در محاسبات از شبه‌پتانسیل‌های ساخته شده به روش بار پایسته بر پایه‌ی تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)[۲] استفاده کرده‌ایم. پس از انجام تست‌های همگرایی لازم، مقدار انرژی قطع تابع موج تخت برابر با ۶۰Ry انتخاب گردید. انتگرال‌گیری بر روی ناحیه‌ی اول بریلوئن، با استفاده از مش ۲×۵×۵ و ۴×۳×۵ به ترتیب برای فازهای هگزاگونال و ارتورومبیک انجام گردید.

نتایج

ویژگی‌های اپتیکی یک ماده را با تابع دی‌الکتریک مختلط $\varepsilon(\omega)$ می‌توان توصیف نمود و با تعیین آن می‌توان سایر پارامترهای اپتیکی را نیز به درستی به دست آورد، که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega) \qquad (۱)$$

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_2(\omega)$ با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon_2(\omega)=\left(\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\right)\sum\int\langle i|M|J\rangle^2 f_i(1-f_i)\times \delta(E_f-E_i-\omega)d^3K \qquad (۲)$$

که در آن M ماتریس دو قطبی، i و j به ترتیب حالت‌های اولیه و نهایی، f_i تابع توزیع فرمی برای حالت iام و E_i انرژی الکترون در حالت iام می‌باشد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ از سهم موهومی با استفاده از رابطه‌ی کرامرز- کرونیک به دست می‌آید[۸-۶]:

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} \qquad (۳)$$

ثابت‌های اپتیکی دیگر مانند ضریب شکست را می‌توان بر حسب سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک

[۱] Calculation package

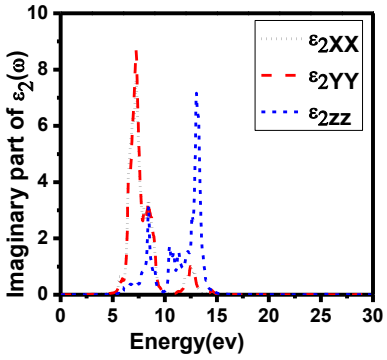
[۲] Generalized Gradient Approximation

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-19]

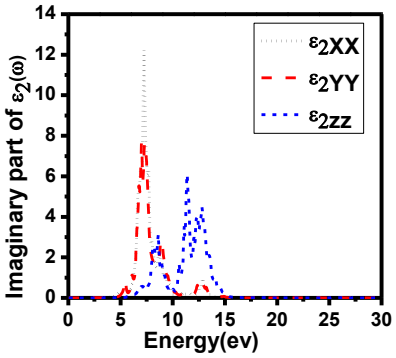
مختلط بیان کرد. رابطه‌ی ضریب شکست با تابع دی-الکتریک به صورت زیر است:

$$n(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+\sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2+(\varepsilon_2(\omega))^2}} \qquad (۴)$$

تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری می‌باشد. گذار درون نواری ناشی از تحریک پلاسمون‌های حجمی (جذب به وسیله‌ی الکترون‌های آزاد) است. با توجه به شکل ۲ افزایش آرام مقدار موهومی تابع دی‌الکتریک در مقادیر کمتر از ۵ eV برای هر دو فاز این جذب را به خوبی نشان می‌دهد. پس با توجه به شکل ۲ اندازه‌ی گاف اپتیکی برای فاز هگزاگونال و ارتورومبیک در راستای x به ترتیب ۵/۲۵ و ۴/۴ الکترون ولت، در راستای y به ترتیب ۵/۲۵ و ۴/۸۵ الکترون ولت و در راستای z به ترتیب ۵/۵۵ و ۵/۹ الکترون ولت به دست آمد.



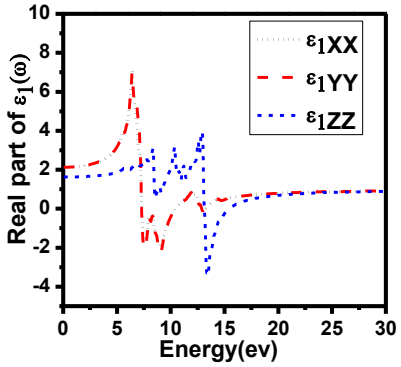
الف



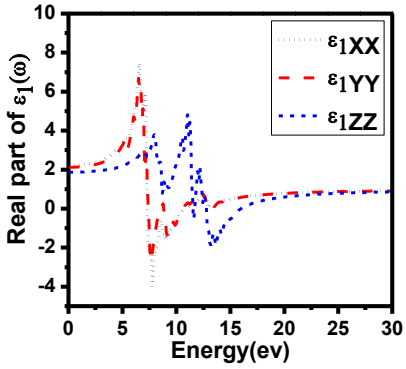
ب

شکل ۲: نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک الف: هگزاگونال، ب: ارتورومبیک

گذارهای بین نواری به دو قسمت گذارهای مستقیم و غیرمستقیم تقسیم می‌شوند، در واقع گذار بین نواری ناشی از تحریک در لبه‌های جذب است. افزایش در بخش موهومی تابع دی‌الکتریک در انرژی‌های بالاتر از ۵ eV حاکی از این پدیده‌ی جذب است. لازم به یادآوری است تمام کمیت‌های اپتیکی از سهم موهومی تابع دی‌الکتریک به دست می‌آیند. ثابت‌های اپتیکی دیگر مانند ضریب شکست را می‌توان بر حسب سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک مختلط محاسبه کرد. ثابت دی‌الکتریک استاتیک در فرکانس حدود صفر با توجه به شکل ۳ نمودار (الف) برای فاز هگزاگونال در راستاهای x، y و z به ترتیب دارای مقادیر ۲/۱۲، ۲/۱۲ و ۱/۶۲ می‌باشد که ضریب شکست استاتیک آن طبق رابطه‌ی (۴) به ترتیب ۱/۴۵، ۱/۴۵ و ۱/۲۷ می‌باشد، هم‌چنین با توجه به شکل ۳ نمودار (ب) برای فاز ارتورومبیک ثابت دی‌الکتریک استاتیک در فرکانس حدود صفر در راستاهای x، y و z به ترتیب دارای مقادیر ۲/۲۱، ۲/۱۲ و ۱/۸۶ می‌باشد که ضریب شکست استاتیک آن طبق رابطه‌ی (۴) به ترتیب ۱/۴۸، ۱/۴۵ و ۱/۳۶ می‌باشد.



الف



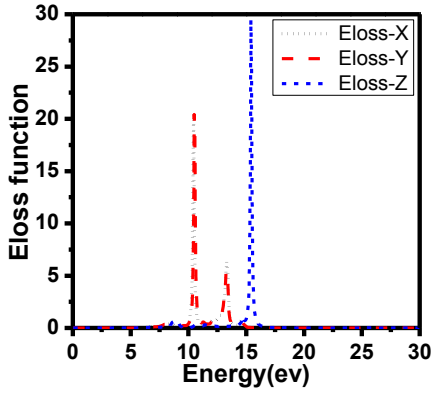
ب

شکل ۳: نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک الف: هگزاگونال، ب: ارتورومبیک

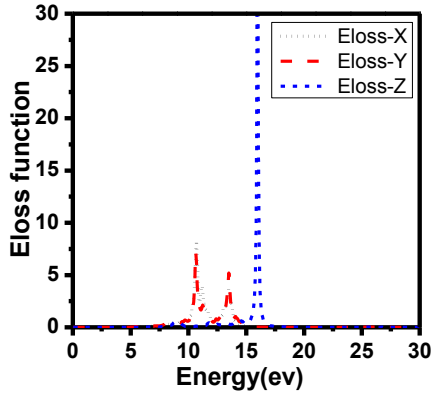
در ادامه به منظور بررسی بیشتر خواص اپتیکی کلسیم کربنات تابع اتلاف انرژی که یکی از مهم‌ترین کمیت‌ها به منظور بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات می‌باشد محاسبه و در شکل ۴ برای هر دو فاز

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-19]

نشان داده شده است. این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژی در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است. شاخص‌ترین قله در نمودار تابع اتلاف انرژی به عنوان قله‌ی پلاسمونی شناخته می‌شود که بیان‌گر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی است. در یک بلور امکان وجود چند قله پلاسمونی وجود دارد. همان‌گونه که از شکل ۴ پیدا است برای فاز هگزاگونال بیشینه در ۱۰/۴۵eV و ۱۳/۳eV (۱۰/۴۵eV و ۱۳/۳eV) برای Eloss-x (Eloss-y) و در ۱۵/۴ برای Eloss-z وجود دارد، هم‌چنین از شکل پیداست که برای فاز ارتورومبیک بیشینه در ۱۰/۷eV و ۱۳/۵eV (۱۰/۶۵eV و ۱۳/۵eV) برای Eloss-x(Eloss-y) و در ۱۵/۹۵ برای Eloss-z وجود دارد. وجود قله‌های پلاسمونی در این نقاط چندان هم دور از انتظار نیست، زیرا در این نقاط قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند.



الف



ب

شکل ۴: طیف اتلاف انرژی الف: هگزاگونال، ب: ارتورومبیک

نتایج

اندازه ضریب شکست استاتیک و گاف نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA به کار برده شده سازگاری خوبی با نتایج تجربی و نظری دارد. نتایج به همراه نتایج دیگران در جدول ۱ آمده است:

جدول ۱: ضریب شکست و انرژی گاف اپتیکی با استفاده از تقریب GGA

تقریب	GGA	نتایج دیگران
ضریب شکست فاز هگزاگونال در راستای X	۱/٤٥	[۹]۱/٥٨
گاف اپتیکی فاز هگزاگونال در راستای X	٥/٣٥	[٥] ٥
ضریب شکست فاز ارتورومبیک در راستای X	۱/٤٨	[۹]۱/٦٢
گاف اپتیکی فاز ارتورومبیک در راستای X	٤.٤	[٥]٤.٢

مراجع

[۱] Akiyama T., Nakamura K., Ito T., *Atomic and Electronic Structures of* $Caco_3$ *Surfaces*, **Phys. Rev.** B, ٨٤, (٢٠١١).

[۲] Kirboga S., Oner M., *Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation*, Vol. ٣٢, ٢٠١٣.

[۳] Mohamad S. F., Mohamad F. M., Sahariya J., Mund H. S., Bhamu K. C., Ahuja B. L., *Electronic Structure of* $Caco_3$ *: A Compton Scattering Study*, **Applied Radiation and Isotopes.** ٧٢ (٢٠١٣) ٦٤-٦٧.

[٤] Medeiros S. K., Albuquerque E. L., Maiajr F. F., *First-Principles Calculations of Structural, Electronic and Optical Absorption Properties of* $Caco_3$ *Vaterite*, **Chemical Physics Letter.** ٤٣٥ (٢٠٠٧) ٥٩-٦٤.

[٥] Stashans A., Chamba G., Pinto H., *Electronic Structure, Chemical Bonding and Geometry of Pure and Sr-Doped* $Caco_3$, **Wiley Interscience.** (٢٠٠٧).

[٦] Kramers H. A., *Collected Science Paper, North Holland Amsterdam*, ١٩٥٦.

[٧] Puschnig P., AmIosch-Draxl C., **Phys.Rev**. B, ٦٦ (٢٠٠٢) ١٦٥١٠٥.

[٨] Yu P. Y., Cardona M., *Fundamental of Semiconductors Physics and Material*, Springer-Verlag Berlin, ١٩٩٩.

[٩] Lefevre G., Jdivet A., *Calculation of Hamaker Constants Applied to the Deposition of metallic Oxide Particles at High Temperature*, Published Online, ٢٠٠٩.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-19]